Über Selbstkondensationsprodukte penta- und hexacyklischer Ketone.

ACAD.
GD. BAT.
BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

George Carl Spencer
aus Washington U. S. A.

Göttingen 1913.
Druck der Dieterichschen Univ.-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner.)

Angenommen von der
mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Juli 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Meiner lieben Frau.

Die vorliegende Arbeit wurde im Universitäts-Laboratorium zu Göttingen von Dezember 1911 bis März 1913 auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Wallach ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Geheimrat Wallach für seine liebenswürdige Anregung und Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite.

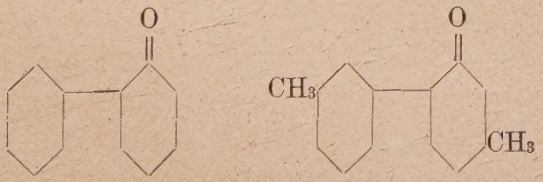
Einleitung 1
Kapitel I. Über Cyklopentanon und seine Derivate . . 3
A. Theoretischer Teil 3
B. Praktischer Teil 5
Einleitung zum praktischen Teil 5
Charakterisierung der Base α-Dicyklopentylamin . 6
a) Herstellung des Ausgangsmaterials . . . 6
b) Reduktion des Pentenpentanons. 7
c) Oximbildung 8
d) Reduktion des Oxims 8
e) α-Carbamido-di-R-pentyl 10
f) α-Acetamino-di-R-pentyl 11
g) Herstellung der freien Base, $C_{10}H_{17}NH_2$. 11
h) Überführung der freien Base in den Phenyl--α-dicyklopentylharnstoff 12
i) Trimethyl-α-dicyklopentylammoniumjodid . 13
Kapitel II. Über Selbstkondensationsprodukte von para- und ortho-Methylhexanonen 14
A. Theoretischer Teil 14
B. Praktischer Teil 16
I. Studien über Selbstkondensation von p-Methylcyklohexanon 16
a) Kondensation des p-Methylcyklohexanons . 17
b) Bicyklo-p-methylhexen-p-methylhexanon . . 18
c) Reduktion des ungesättigten Ketons . . . 19
d) Überführung des Ketons in den entsprechenden Alkohol, p-Methylhexyl-p-methylhexanol . . 20
e) Darstellung des p-Methylhexyl-p-methylhexylphenylurethans 21
f) Oxydation des gesättigten Ketons zur Ketosäure, γ-Methyl-ε-keto-methylhexylcapronsäure 23

Seite.

g) γ-Methyl-ε-keto-p-methylhexylcapronsäureamid 26
II. Charakterisierung des Selbstkondensationsproduktes aus o-Methylhexanon 28
a) Reinigung des Ausgangsmaterials 28
b) Kondensationsversuche 29
1) Mit Natriumaethylat 29
2) Mit Salzsäuregas 29
c) Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol 31
Übersichtstabelle der Eigenschaften des kondensierten Hexanons und seiner Methylhomologen 33
Kapitel III. Über das Selbstkondensationsprodukt des inaktiven m-Methylpentanons 34
Theoretischer Teil 34
Praktischer Teil 35
Selbstkondensationsprodukte des inaktiven m-Methylpentanons 35
a) Kondensationsversuche 35
1) Mit Salzsäuregas 35
2) Mit Natriumaethylat 36
b) Das gesättigte bicyklische m-Methylpentanon 37
c) β-Methyl-δ-methylpentylketovaleriansäure . 38
Zusammenfassung 41
Anhang I. Synthese von Acetylcyklopentan 42
Anhang II. Über bromiertes Hexylhexanon 45
a) Herstellung des Ausgangsmaterials . . . 45
b) Das Bromieren des Hexylhexanons . . . 46

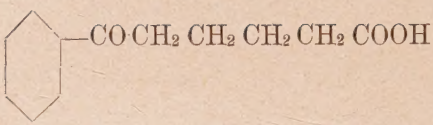
Einleitung.

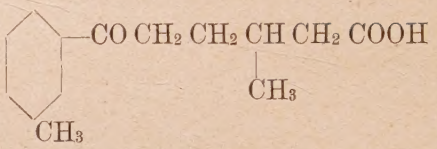
Die vorliegende Arbeit behandelt eine Reihe von Synthesen durch Kondensationsvorgänge in den Pentanon- und Hexanon-Reihen. Schon früher sind die ungesättigten Kondensationsprodukte[1]) von Pentanon, Hexanon und ihren Methylhomologen dargestellt und charakterisiert worden. Durch Anwendung des Paalschen, bezw. Skitaschen Verfahrens wurde das Hydrieren von solchen ungesättigten dicyklischen Ketonen bedeutend erleichtert. Zwei Abhandlungen von Wallach über Hexylhexanon[2]) und m-Methylhexyl-m-methylhexanon[3]) liegen schon vor. Von diesen beiden Ketonen sind gut charakterisierte Abkömmlinge dargestellt worden



u. a. entstehen aus ihnen Ketosäuren durch Ringsprengung

1) Ber. **29**, 2962.
2) Ann. **381**, 102.
3) Ann. **389** 177





vermittelst Chromsäureanhydrid.

Vorliegende Arbeit ist dazu bestimmt, unsere Kenntnis der gesättigten, kondensierten Ketone, Cyklo-Pentylpentanon, Cyklo-p-Methylhexyl-p-methylhexanon, Cyklo-o-Methylhexyl-o-methylhexanon und Cyklo-m-Methylpentyl-m-methylpentanon zu erweitern.

Kapitel I.

Über Cyklopentanon und seine Derivate.

Theoretischer Teil.

Unter den homocyklischen Kohlenstoffverbindungen sind diejenigen Ketone nebst Derivaten, die 5 Kohlenstoffatome im Ringe enthalten, von besonderem Interesse, teils von allgemein chemischem Standpunkte aus, und teils wegen ihrer nahen Verwandtschaft zur Terpenreihe. Eine hervorstechende Eigenschaft des Cyklopentanons ist seine Kondensationsfähigkeit. Dieses Keton lieferte das erste Beispiel für Selbstkondensation unter den allicyklischen Ketonen. Das vorliegende Kapitel befaßt sich mit einem der Abkömmlinge dieses kondensierten Pentanons. Zuerst möchte ich einen kurzen Überblick über die Geschichte des Pentanons geben und zwar mit besonderem Hinweis auf die kondensierten Produkte.

Das Pentanon wurde erst im Jahre 1889 von J. Wislicenus[1]) durch die trockene Destillation des adipinsauren Calciums aufgefunden[2]). In einer ergän-

1) Centr. **1889** I, 666. Tageblatt der Naturforschervers. zu Heidelberg 1889.

2) Es ist hier auch auf ein Referat zu Untersuchungen von Claisen Ber. **8**, 1258 und Pinner Ber. **15**, 594 aufmerksam zu machen.

zenden Abhandlung[1]) hat Wislicenus in Gemeinschaft mit Hentzschel die neue Verbindung näher beschrieben; er charakterisierte sie mit Hilfe ihrer Natriumbisulfitverbindung, welche sich in Form schneeweißer schimmernder Blättchen abschied. Durch Erwärmen mit Sodalösung wurde dieses Derivat zersetzt, wobei ein farbloses Oel entstand, welches von den Forschern als „Adipinketon" bezeichnet wurde.

Die Konstitution des Cyklopentanons erhellt aus dem Oxydationsprodukt, das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Pentanon entsteht, wodurch, wie erwartet, Glutarsäure gebildet wird.

Wallach hat eine lange Reihe von Untersuchungen über Produkte gemacht, die durch Anwendung der Reformatzkischen Reaktion erhalten werden.

Die Kondensationsfähigkeit des Pentanons wurde zuerst von Wislicenus bemerkt, indem er ein hochsiedendes Nebenprodukt bei der Darstellung der einfacheren Verbindung erhielt, dem die Formel $C_{10}H_{14}O$ zukam.

Es erhebt sich nun die Frage: Welche Wasserstoffatome des einen Ketonmoleküls vereinigen sich bei dem Kondensationsvorgang mit dem Sauerstoffatom des zweiten Moleküls? Eine Reihe von Versuchen hat gezeigt, daß die Wasserstoffatome, die sich an dem der Carbonylgruppe benachbarten Kohlenstoffatom befinden, beweglicher sind als die anderen. Als erläuterndes Beispiel mögen hier die Wallachschen[2]) Synthesen angeführt werden aus Cyklopentanon und Aceton.

---

1) Ann. **275**, 312.
2) Ann. **394**, 380.

In der hydroaromatischen Reihe haben Wallach und Pauly[1]) ebenfalls die Beweglichkeit der α-Wasserstoffatome bestätigt.

Man könnte vermuten, daß alle ringförmigen Ketone, die die Gruppe -CH_2CO- besitzen, Kondensationsprodukte mit allen Ketonen bezw. Aldehyden geben.

Es soll hier noch eine ganz andere Darstellungsweise des Pentylpentanons kurze Erwähnung finden. Es ist nämlich Godchot[2]) und Taboury gelungen, diese gesättigte Verbindung nach dem Sabatierschen Verfahren aus reinem Pentanon darzustellen.

Von Derivaten des Pentylpentanons wurde in der vorliegenden Arbeit in erster Linie die durch Reduktion des zugehörigen Oxims gewonnene Base untersucht, zu deren Charakteristik einige Derivate bereitet wurden.

Praktischer Teil.

Einleitung.

Zur Einführung muß hier auf die in der Literatur[3]) bereits gemachten Angaben über Iminbildung bei der Wechselwirkung zwischen cyclischen Oximen und salpetriger Säure verwiesen werden.

---

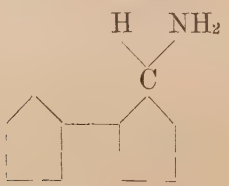
1) Pauly, Dissertation, Göttingen, 1910.

2) Comptes rend. d. l'Acad. d. Sciences **152** (1911) 881.

3) Angeli und Rimini, Ber. **28**, 1077 und Tiemann ibid. S. 1080.

Es wurde versucht ein salpetersaures Imin aus dem Pentylpentanonoxim darzustellen. Drei Gramm α-Dicyklopentyloxim wurden in Äther aufgelöst und mit den berechneten Mengen von $NaNO_2$ und H_2SO_4 in einem Scheidetrichter behandelt. Man gab zuerst die Niritlösung hinzu, alsdann die Säure mittels eines langen Trichters, so daß die Säure nicht in Berührung mit dem Aether kam, da die Lösung nicht sauer werden durfte. Die wässrige Schicht wurde nach kurzer Zeit abgehoben und die jetzt grün gefärbte Ätherlösung über Nacht stehen gelassen. Nach dem Verdampfen des Äthers blieb ein Öl, das unter Bildung von grünen Kristallen bald fest wurde. Diese waren nach Reinigung und Umkristallisation aus Chloroform und Ligroïn farblos und zeigten einen Schmelzpunkt von 75°, der mit dem des angewandten Oxims identisch war. Ein Gemisch von diesen Kristallen mit dem Oxim ergab keine Schmelzpunkterniedrigung. Der Versuch war also nicht in der erwarteten Weise verlaufen.

Charakterisierung der Base, α-Dicyklopentylamin.



a) Herstellung des Ausgangsmaterials.

Zur Kondensation des Cyklopentanons wurde Natriumaethylat als Kondensationsmittel benutzt. 10 gr Cyklopentanon wurden in einem Erlenmeyer durch eine

Kältemischung gut abgekühlt, und unter fortwährendem Schütteln tropfenweise mit einer Lösung von 0,75 gr Natrium, in 20 ccm absolutem Äthylalkohol gelöst, behandelt. Das Reaktionsprodukt stand darauf im gut zugekorkten Gefäß zwei Tage lang im Eisschrank und wurde alsdann mit Wasser versetzt. Der Überschuß von Alkohol wurde mittels Wasserdampf abdestilliert, bis eine Trübung entstand. Die Destillation wurde darauf sofort abgebrochen, und nach dem Abkühlen wurde die Ölschicht mit Äther abgehoben und über geschmolzener Pottasche getrocknet.

Man entfernt den Äther auf einem Wasserbade und destilliert das zurückbleibende Öl im Vakuum (13 mm), bis die Temperatur auf 150° steigt.

Ein im Destillierkolben zurückbleidender Rest wurde, bald nach dem Erkalten, fest und kristallinisch; er bestand aus dem tricyklischen Dipentenpentanon[1]). Dieser wurde jedoch von mir nicht weiter untersucht.

30 gr des so behandelten Pentanons lieferten eine Ausbeute von 14,1 gr des dicyklischen Pentenpentanons, das ein gelbes ölartiges Aussehen hatte.

b) Reduktion des Pentenpentanons.

Die Reduktion dieses ungesättigten Kondensationsproduktes wurde nach dem Paalschen Verfahren vorgenommen. 0,05 gr colloidales Palladium wurde in möglichst wenig warmem Wasser aufgelöst und in die schon mit Wasserstoff gefüllte Ente eingeführt. Nach dem Schütteln des Metalles mit Wasserstoff wurde das ungesättigte Pentenpentanon in methylalkoholischer Lö-

1) Ber. **29,** 2965.

sung hineingegeben und geschüttelt. In 11 Stunden war der Körper reduziert.

Nach der Reduktion wurde der Methylalkohol mit Wasserdampf abgeblasen, bis das Destillat trübe kam. Zur Ausfällung des Palladiums wurde zu dem warmen Destillationsrückstand H_2SO_4 hinzugegeben. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren des Palladiums hob ich das gesättigte Keton mit Äther ab. Nach der Entfernung des Äthers wurde das zurückbleibende Öl rektifiziert. Der Körper siedete konstant bei ca. 147° in vacuo.

c) Oximbildung.

Die ganze Menge des entstehenden Ketons wurde in das entsprechende Oxim übergeführt. 11 gr Keton in 30 ccm 90%igem Äthylalkohol gelöst, wurden auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf wurde eine Lösung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat (7 gr) und Kali (7 gr), beides in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben und bis zum Auftreten einer Ölschicht auf dem Wasserbade erwärmt; durch Behandeln mit Eisstückchen und Eiswasser wurde das Oxim in fester Form erhalten. Die auf Ton abgepreßte Ausbeute an Oxim betrug 9,1 gr.

d) Reduktion des Oxims.

Ohne weitere Reinigung wurde das Oxim nach der von Pauly[1]) angegebenen Methode zur entsprechenden Base reduziert. „Zu einer Lösung von 3 gr Oxim in 100 ccm absolutem Alkohol wurden schnell 15 gr feingeschnittenes Natrium gegeben. Ich wandte deshalb

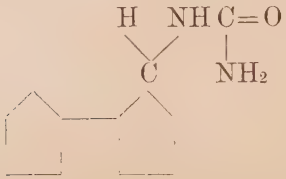
---

1) Pauly, Dissertation, Göttingen 1910.

einen so großen Überschuß an Natrium an, weil sich bei einem vorhergehenden Versuch mit einer geringeren Menge ergeben hatte, daß der größte Teil des Oxims unverändert geblieben war.“ In diesem Falle war es notwendig, einen ziemlich großen Überschuß an Alkohol während der Reduktion zuzugeben. Zu 5 gr Pentylpentanonoxim waren im ganzen 276 ccm absoluter Alkohol und 25 gr metallisches Natrium erforderlich. „Das Metall verschwand erst völlig, nachdem es einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt war. Darauf wurde mit 50 ccm Wasser versetzt und Dampf durchgeleitet.“ Nach dem Alkohol ging die Base als Öl über, das in einer genügenden Menge Salzsäure aufgefangen wurde. Die wässrige Lösung des gewonnenen salzsauren Dipentylamins wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Zur Reinigung des rohen Salzes löste ich das Salz in Wasser auf und versetzte mit einem Überschuß von Kali, so daß die ganze Menge der freien Base sich mit Äther abheben ließ. Die Ätherlösung wurde über Nacht über Kali getrocknet, trockenes Salzsäuregas durchgeleitet, um reines Salz auszufällen, das in Form weißer bei 146° schmelzender Kristalle erhalten wurde.

Dieses Salz diente als Ausgangsmaterial zur Darstellung eines Harnstoff- und Acetylderivates, wodurch die Base näher charakterisiert wurde.

e) α-Carbamido-di-R-pentyl.

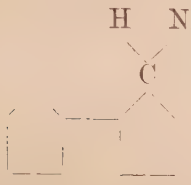


0,5 gr des obenerwähnten Salzes wurden in wenig Wasser aufgelöst und ein Überschuß konzentrierter Kaliumcynatlösung tropfenweise hinzugegeben. Zur Aufhebung der Alkalität, die durch das cyansaure Kalium hervorgerufen wird, wurde noch etwas Essigsäure hinzugefügt und dann das Gemenge über einer kleinen Flamme bis zum Auftreten eines Niederschlages schwach erhitzt. Darauf wurde es abgekühlt, der entstehende Niederschlag mit Wasser gut gewaschen und abfiltriert. Das Filtrat enthielt stets noch etwas Base und wurde deshalb aufgehoben und auf Base verarbeitet. Aus Alkohol umkristallisiert, bildete der gewonnene Harnstoff prachtvolle, bei 207° schmelzende Kristalle, deren Analyse folgende Resultate lieferte:

0,1727 gr Substanz gaben 0,1620 gr H_2O und 0,4260 gr CO_2.

Berechnet für $C_{11}H_{20}N_2O$	Gefunden
H = 10,27 %	10,49 %
C = 67,28 „	67,27 „

f) α-Acetamino-di-R-pentyl.



Zur Darstellung dieser Acetylverbindung wurden ein Gramm salzsaures Salz nebst einem Gramm geschmolzenes Natriumacetat und 5—6 ccm Essigsäureanhydrid in einem dazu geeigneten Kolben ca. 15 Minuten am Rückflußkühler zum Kochen erhitzt, abgekühlt und auf Eis gegossen. Die beim Erkalten sofort fest werdende Substanz wurde alsdann auf einem Filter mit Wasser gewaschen, in Äther gelöst und diese Lösung an der Luft verdunsten lassen, um Kristallisation zu veranlassen. Die so gereinigte Verbindung trat in Form feiner Nadeln, die bei 115° schmolzen, auf.

Die Analyse ergab folgende Resultate: 0,1918 gm Substanz gaben 0,1867 gr H_2O und 0,5165 gr CO_2.

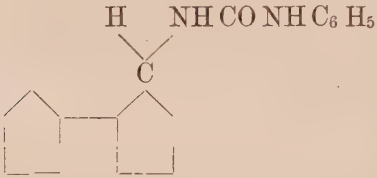
	Berechnet für $C_{12}H_{21}NO$	Gefunden
H =	10,84 %	10,89 %
C =	73,77 „	73,45 „

g) Herstellung der freien Base, $C_{10}H_{17}NH_2$.

α-Dicyklopentylamin wurde dadurch in freiem Zustande erhalten, daß eine konzentrierte wässrige Lösung des Chlorhydrates mit KOH-Lösung durchgeschüttelt wurde. Die freie Base schied sich als Öl ab, welches

mit Äther aufgenommen, über Kali getrocknet und im Vakuum rektifiziert wurde. Die Hauptmenge ging bei 105° (15 mm) als farblose Flüssigkeit über, die keine Reaktion mit Lackmuspapier zeigte.

h) Überführung der freien Base in den Phenyl-α-dicyklopentylharnstoff [1]).



Zu einem halben Gramm der in einem kleinen Erlenmeyer befindlichen Base wurde 0,4 gr Phenylisocyanat tropfenweise eingetragen. Das sofort fest werdende Gemisch erschien durchsichtig und farblos. Es wurde zunächst mit Ligroïn behandelt, welches die glasartige Masse in ein weißes Pulver verwandelte. Dieses Pulver kristallisierte ich zweimal aus Metylalkohol um und erhielt feine Nadeln. Schmelzpunkt 139—140°.

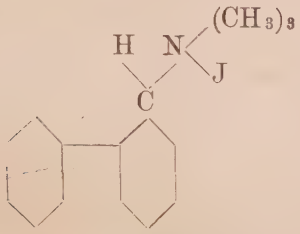
Analyse:

0,2054 gr Substanz gaben 0,1619 gr H_2O und 0,5628 gr CO_2.

	Berechnet für $C_{17} H_{24} N_2O$	Gefunden
H =	8,88 %	8,82 %
C =	74,94 „	74,73 „

1) Oldenberg, Dissertation, Göttingen, 1910.

i) Trimethyl-α-dicyklopentylammoniumjodid.



„Zur erschöpfenden Methylierung[1]) von primären Basen ist es bequem, die Base in überschüssiger Natronlauge zu suspendieren (bezw. zu lösen) und nach und nach (anfangs eventuell unter Kühlung) Jodmethyl einzutragen. Da die organischen Ammoniumjodide ausnahmslos in konzentrierter Natronlauge schwer löslich sind, kann man sie nach beendeter Reaktion durch geeignetes Einengen der Lösung zur Abscheidung bringen, die erstarrten Jodide durch Glaswolle abfiltrieren, an kohlensäurehaltiger Luft trocknen und dann mit Hilfe von absolutem Alkohol von anhaftendem Natriumcarbonat trennen.“ Der so erhaltene feste Körper wurde auf Ton gebracht und nach dem Trocknen mit absolutem Alkohol aufgenommen und darauf umkristallisiert. So gereinigt, schmolzen die Kristalle glatt ohne Zersetzung bei 178°.

Analyse:

0,1558 gr Substanz gaben 0,1123 gr AgJ.

Berechnet für	Gefunden
$C_{10}H_{17}(CH_3)_3J$	
J = 39,28 %	39,09 %.

1) Wallach, Terpene und Campher, S. 142

Kapitel II.

Über Selbstkondensationsprodukte von para- und ortho-Methylhexanonen.

Theoretischer Teil.

Die drei isomeren Körper, ortho-, meta- und para-Methylcyklohexanon, unterscheiden sich wesentlich durch ihre Kondensationsfähigkeit vermittels Chlorwasserstoff. Wallach[1]) hat die chemische Trägheit des 1,2 Methylcyklohexanons durch das Verhalten gegen konzentrierte Salzsäure festgestellt. Ortho-Methylcyklohexanon wurde wenig verändert; das Meta-Methylcyklohexanon dagegen erstarrte zu Kristallen und das Para-Methylcyklohexanon gab ein dickes, ölartiges Kondensationsprodukt. Durch diese Kondensationsreaktionen lassen sich die drei Ketone voneinander unterscheiden. Benzaldehyd gegenüber war die Neigung zur Kondensation ebenfalls am geringsten bei dem ortho-Keton.

Die Kondensation letzteren Ketons mit Bromessigester bei Gegenwart von Zink verlief jedoch sehr glatt und Kipping[2]) hat ein Oxim des $\alpha\alpha'$-Dimethylhexanons ohne Schwierigkeit dargestellt.

---

1) Ann. **346**, 250.
2) Jour. Chem. Soc. **67**, 349.

Es ist mir nun nicht gelungen, von dem durch Selbstkondensation aus o-Methylhexanon entstehendem Produkt Derivate herzustellen, so z. B. gelang es mir nicht, aus dem Kondensationsprodukt ein Oxim zu bekommen. Man muß also annehmen, daß die Oximbildung durch die ortho-Substituenten verhindert wird. Für diese Annahme ließen sich folgende Beispiele als Stützpunkt anführen.

Feith und Davies[1]) haben vergebens ein Oxim von Benzoylmesitylen durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin darzustellen versucht.

Auf Veranlassung von Victor Meyer hat F. Baum[2]) eine Untersuchung der sterischen Hinderung durch ortho-substituierende Gruppen angestellt. Er zeigt z. B. in seiner Abhandlung, daß salzsaures Hydroxylamin kein Oxim mit Monoacetoisodurol gibt.

Die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetomesitylen, Monobenzoylmesitylen und andere ähnliche ortho-Verbindungen war ebenfalls immer erfolglos.

Am Schluß sagt der Verfasser: „Im allgemeinen entsprechen die vorliegenden Resultate also der zu Beginn ausgesprochenen Ansicht, daß die Oximbildung durch zwei Alkylgruppen in ortho-Stellung zum Carbonyl verhindert werde."

Es ist hier auch daran zu erinnern, daß die chemische Reaktionsfähigkeit eines ortho-substituierten Ketons bezw. Aldehyds auch von der Natur des Substituenten abhängig ist, wie Wallach[3]) gezeigt hat, namentlich an der Tatsache, daß o-Nitrobenzaldehyd sich nicht

1) Ber. **24**, 3546.
2) Ber. **28**, 3208.
3) Wallach, Terpene und Campher, S. 105.

mit cyclischen Ketonen kondensieren läßt, o-Chlorbenzahldehyd dagegen sehr gut.

Michael[1]) hat bei der Esterifizierung von o-substituierten Benzoësäuren angenommen, daß nicht räumlich-mechanische Einflüsse ein verschiedenes Verhalten bedingen, sondern daß dies durch die chemische Natur der Substituenten verursacht sei.

Praktischer Teil.

I. Studien über Selbstkondensation von p-Methylcyklohexanon.

Da das käufliche Ausgangsmaterial, das p-Methylcyklohexanon, zwischen 30—40 % Verunreinigungen, u. a. p-Methylcyklohexanol enthielt, wurde der Alkohol durch Oxydation in zugehöriges Keton umgewandelt. Dazu wendete ich einen Überschuß von Chromsäure an, auf 30 % sekundären Alkohol berechnet[2]); je 50 gr käufliches p-Methylcyklohexanon wurden in 25 gr Eisessig gelöst, und mit einer Lösung von 10 gr Chromsäureanhydrid in 50 ccm Wasser, tropfenweise, unter fortwährendem Umrühren oxydiert. Ich hielt die Temperatur gleichzeitig durch Eiskühlung unter 20°. Nach wenigstens dreistündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde die freie Essigsäure durch Soda neutralisiert. Es empfahl sich hierbei, erst einen Überschuß der berechneten Menge Soda in nicht zu viel Wasser aufzulösen, weil das durch die Neutralisation des Lösungs-

1) Ber. **42**, 310.
2) Ann. **381**, 95.

mittels entstehende Öl die feste Soda umhüllte und so das Neutralisieren verhinderte. Das Keton wurde darauf durch Wasserdampf abdestilliert, mit Äther abgehoben und nach dem Trocknen über Pottasche destilliert.

Spätere Erfahrung zeigte, daß eine weitere Reinigung durch das Semicarbazon zu empfehlen war. Das so gewonnene Destillat hatte einen Kochpunkt von 169°, und die Ausbeute betrug 94—95 %.

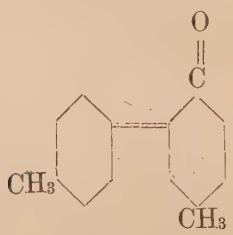
a) Kondensation des p-Methylcyklohexanons.

Die Kondensation erfolgte nach demselben Verfahren[1]), das ich beim Hexanon[2]) schon angewendet hatte. Ein schneller Strom von trocknem Salzsäuregas wurde durch die durch eine Kältemischung gut abgekühlte Flüssigkeit geleitet, bis keine weitere Gasaufnahme zu sehen war. Um 50 gr. zu kondensieren, war 1½ stündiges Einleiten von Salzsäuregas erforderlich, Die Gaseinleitung wurde dann unterbrochen und das Reaktionsprodukt eine Zeitlang bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Kondensationsversuch mit p-Methylhexanon traten keine Kristalle auf, selbst nicht bei andauernder Kühlung. Man entfernte den Gasüberschuß entweder durch Absaugen oder besser durch einen schnellen Luftstrom. Das braungewordene Öl wurde von der noch anhaftenden Salzsäure durch trockenes Natriumacetat befreit. Zu diesem Zwecke wurde ein gleiches Gewicht Eisessig hinzugefügt und ebenso 2 Gewichtsteile frisch geschmolzenes Na-

1) Ost, Dissertation, Göttingen, 1911.
2) Seite 45.

triumacetat. Das Gemisch wurde am Rückflußkühler bei gelindem Sieden ca. 30 Minuten digeriert und darauf abgekühlt. Nach dem Erkalten wurde der feste Rückstand mit einer wässrigen Sodalösung geschüttelt, bis die letzten Spuren von Säuren verschwanden. Das entstehende Öl wurde zunächst mit Äther abgehoben, über Pottasche getrocknet und endlich im Vakuum rektifiziert. Die Hauptmenge des Kondensationsproduktes ging bei 145—155° (13 mm) über und ergab eine Ausbeute von 50 %. Diese Hauptfraktion zeigte einen Kochpunkt von 150° (13 mm).

b) Bicyklo-p-methylhexen-p-methylhexanon.



Jeder Versuch zur Darstellung von einem Semicarbazon dieses ungesättigten Ketons war erfolglos. Das zugehörige Oxim jedoch war sehr leicht zu erhalten und kristallisierte sehr schön aus Methylalkohol. Der Schmelzpunkt lag bei 162—163°, und die Analyse ergab die folgenden Werte:

0,1977 gr Oxim lieferten 0,1870 gr H_2O und 0,5486 gr CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{23}NO$	Gefunden
H = 10,48 %	10,58 %
C = 75,94 „	75,68 „

c) Reduktion des ungesättigten Ketons.

Die Reduktionsverfahren nach Paal und Skita wurden probiert mit dem Ergebnis, daß das Skitasche Verfahren sich als geeigneter erwies. Man verfährt im einzelnen folgendermaßen: 0,1 gr Palladiumchlorür wurde in nicht mehr als 10 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm einer 1%igen Gummiarabicumlösung gemischt. Nach dem Einfüllen in eine Ente trat das Palladium in colloidaler Form auf. Sobald das Palladium mit Wasserstoff gesättigt war, wurde die Substanz, in Methylalkohol gelöst, in die Ente hineingegeben. Die Schütteldauer für 20 gr betrug 12 Stunden. Man entfernte den Methylalkohol durch Wasserdampfdestillation bis zum Auftreten einer Trübung und hörte dann mit der Destillation sofort auf. Während der Kolbeninhalt noch warm war, wurden 10 ccm verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt, um das Palladium auszuflocken. Nach dem Erkalten wurde das Öl mit Äther abgehoben. Nach dem Trocknen über Pottasche wurde der Äther entfernt und das zurückbleibende Oel rektifiziert. Das erhaltene gesättigte Keton hatte einen Siedepunkt von 153° (15 mm) und stellte eine bewegliche, farblose, schwach riechende Flüssigkeit dar.

Analyse:

0,2023 gr Keton gaben 0,2100 gr H_2O und 0,5972 gr CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{24}O$	Gefunden
H	= 11,62 %	11,61 %
C	= 80,69 „	80,51 „ .

Ein besonderer Versuch wurde angesetzt, um die Kondensation von p-Methylhexanon mit Hilfe von Na-

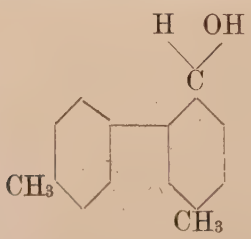
triumaethylat zu bewirken[1]). Das ketonhaltende Gefäß stand eine Nacht im Eisschrank und vier Tage bei Laboratoriumstemperatur. Die Rektifikation ergab jedoch nur 1,7 gr eines Kondensationsproduktes, das dasselbe Oxim lieferte, wie das durch Salzsäure erhaltene kondensierte Keton.

Wie das ungesättigte Keton kein Semicarbazon, jedoch ein gut kristallisierendes Oxim lieferte, so verhielt es sich ebenfalls mit dem gesättigten Keton. Das Oxim bildete sich langsam und war ein fester, aber schmieriger Körper, der keine Kristalle absetzte, bis er auf Ton gebracht wurde. Diese Kristalle, einmal aus Methylalkohol umkristallisiert, schmolzen sehr glatt bei 127°. Die Analyse davon ergab:

0,1630 gr Oxim gaben 0,1649 gr H_2O und 0,4487 gr CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{25}NO$	Gefunden
H = 11,29 %	11,32 %
C = 75,27 „	75,07 „

d) Überführung des Ketons in den entsprechenden Alkohol, p-Methylhexyl-p-methylhexanol.



1) Seite 6.

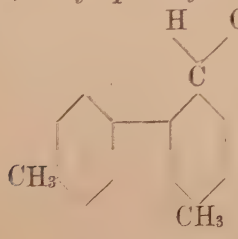
Dieser Alkohol war aus dem gesättigten Keton durch Reduktion mit metallischem Natrium und absolutem Alkohol sehr leicht darzustellen. 3 gr Keton wurden in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst und in der Siedehitze auf dem Wasserbade möglichst schnell 4 gr Natrium (5—6fache theoretische Menge) eingetragen, unter Nachgießen von soviel Alkohol, dass stets klare Lösung vorhanden war und keine Abscheidung von Natriumalkoholat stattfand, im ganzen ca. 200 ccm. Nachdem sich alles Natrium gelöst hatte, wurde mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert, bis das Destillat trübe kam. Aus dem Rückstand wurde der Alkohol durch Abheben und Ausäthern gewonnen und nach dem Trocknen über Pottasche destilliert. Der so erhaltene Alkohol ging bei 150—152° (12 mm) über als eine farblose, geruchlose, sirupartige Flüssigkeit, die keine Kristallisationsfähigkeit zeigte. Ausbeute 2,92 gr (97 %).

Analyse:

0,2067 gr Alkohol gaben 0,2301 gr H_2O und 0,6039 gr CO_2.

Berechnet für $C_{14}H_{26}O$	Gefunden
H = 12,46 %	12,45 %
C = 79,92 „	79,68 „

e) Darstellung des p-Methylhexyl-p-methylhexylphenylurethans.



Ein kleines 1 gr Alkohol enthaltendes Gefäß wurde auf der Wage tariert und 0,6 gr Phenylisocyanat (die berechnete Menge) tropfenweise unter konstantem Schütteln eingegeben. Man verschloß das Erlenmeyersche Gefäß mit einem guten Kork, der zur Vermeidung von Wassereintritt mit Kollodium bestrichen wurde. Man ließ das Gemisch stehen, bis es ganz fest wurde (in diesem Falle 10 Wochen), behandelte die glasartige Substanz mit Ligroïn und brachte den zurückbleibenden weißen Körper gleich auf Ton. Aus Methylalkohol ließ sich das Urethan in Form schöner, farbloser Kristalle erhalten. Schmelzpunkt 125,5°.

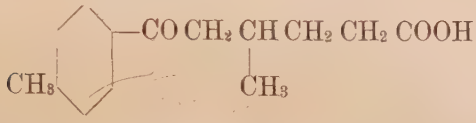
Analyse:

0,2068 gr Urethan gaben 0,1735 gr H_2O und 0,5781 gr CO_2.

	Berechnet für $C_{21}H_{31}NO_2$	Gefunden
H =	9,53 %	9,38 %
C =	76,53 „	76,24 „

Ein Versuch zur Kondensation des gesättigten Ketons mit Benzaldehyd war erfolglos. Das gesättigte Keton mit der äquivalenten Menge Benzaldehyds versetzt, und Natriumaethylat als Kondensationsmittel hinzugefügt, lieferte, auch nach längerem Stehen keine Benzylidenverbindung.

f) Oxydation des gesättigten Ketons zur Ketosäure[1]), γ-Methyl-ε-keto-methylhexyl-capronsäure.



4,0 gr. Keton wurden in 5,0 gr Eisessig gelöst und auf dem Wasserbade in einem passenden Rundkolben durch tropfenweises Hinzufügen von einer Chromsäurelösung unter fortwährendem Umschütteln oxydiert. Die Chromsäurelösung enthielt 7 gr CrO_3 in 10 gr Eisessig und 3,5 gr Wasser. Nach der Oxydation wurde der Kolbeninhalt abgekühlt und in verdünnte Schwefelsäure (14 gr H_2SO_4 und 20 gr H_2O) gegossen. Die Essigsäure und unangegriffenes Keton ließen sich danach durch Wasserdampf abblasen; der erkaltete Rückstand wurde mit Äther aufgenommen. Diese ätherische Lösung schüttelte ich erst mit Natronlauge, um die letzten Spuren von Keton, das natürlich im Äther blieb, zu trennen. Durch Ansäuern der Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure wurde die gereinigte Säure, die mit Äther leicht abzuheben war, abgeschieden. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert und die zurückbleibende ölartige Säure im Vakuum rektifiziert. Die Hauptmenge ging bei 200—210° (12 mm) über. 10 gr so behandeltes Keton lieferten eine Ausbeute von 6,7 gr Säure, 58 %. Nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank bildeten sich Kristalle. Diese konnten jedoch

1) Ann. **381**, 105.

nicht gereinigt werden, da sie sich nicht umkristallisieren ließen. Sie zeigten einen Schmelzpunkt von ca. 38° und glichen im allgemeinen den Fettsäuren.

Ich möchte hier einen Vergleich anstellen zwischen δ-Acetylvaleriansäure und der von mir aus bicyklischem p-Methylhexyl-p-methylhexanon durch Oxydation dargestellten Ketosäure. Meine Ketosäure erstarrte ziemlich leicht bei der Temperatur einer Kältemischung, wodurch eine gute Reinigung ermöglicht wurde. Spätere Versuche, den Körper zum Erstarren zu bringen, waren erfolglos, obwohl die Säure sehr rein war. Wallach[1]) machte dieselbe Erfahrung mit der δ-Acetylvaleriansäure, die er aus dem Semicarbazon regeneriert hatte; er schreibt folgendes: „Gelegentlich eines andern Versuchs gelang es nicht, die aus dem Semicarbazon regenerierte Säure zum Erstarren zu bringen. Ob tautomere Formen vorliegen, oder ob die kristallinische Verbindung, vielleicht ein Hydrat (ähnlich wie bei der δ-Acetylbuttersäure) vorstellt, konnte noch nicht entschieden werden."

Eine Analyse der von mir erhaltenen Säure lieferte eine befriedigende Bestätigung dafür, daß die erwartete Ketosäure vorlag.

0,1832 gr Ketosäure gaben 0,1646 gr H_2O und 0,4664 gr CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{24}O_3$	Gefunden
H =	10,07 %	10,05 %
C =	69,94 „	69,43 „

Ich versuchte das Ketosäureoxim folgendermaßen darzustellen: 0,4 gr Säure wurden in Methylalkohol

1) Ann. **331**, 323.

aufgelöst, in welchem sich die berechnete Menge zur Natriumsalzbildung von schon aufgelöstem metallischem Natrium befand, und das ebenfalls berechnete Gewicht von Hydroxylaminchlorhydrat wurde unter gelindem Wärmen auf dem Wasserbade hinzugefügt. Das vermutete Oxim entstand zuerst als ein ölartiger Körper, der selbst nach mehrtägigem Stehen nicht fest wurde.

Das Ketosäuresemicarbazon ließ sich dagegen sehr leicht auf gewöhnliche Weise darstellen. Zu 1 gr in Alkohol gelöster Ketosäure wurden konzentrierte wässrige Lösungen von 0,5 gr salzsaurem Semicarbazid und einem gleichen Gewicht Natriumacetat unter Schütteln nacheinander gegeben. Das Semicarbazon schied sich gleich fest aus, und nach Abpressen auf Ton ließ es sich, sowohl aus Methylalkohol wie aus Eisessig, sehr schön umkristallisieren. Die Kristalle schmolzen sehr glatt bei 179°.

Analyse:

0,2016 gr Ketosäuresemicarbazon gaben 0,1644 gr H_2O und 0,4488 gr CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{27}O_3N_3$	Gefunden
H = 9,15 %	9,12 %
C = 60,55 „	60,71 „

Das Silbersalz war aus dem Ammoniumsalz leicht darstellbar. 0,5 gr der Säure wurden in Äther gelöst und über Chlorcalcium getrocknet. Nach einmaligem Waschen mit Wasser wurde die Ätherlösung mit trockenem Ammoniakgas behandelt, bis sie stark nach Ammoniak roch. Das Ammoniumsalz bildete sich als ein in Äther unlösliches Öl, das in Wasser sehr leicht

löslich war, wodurch es leicht vom Äther abgetrennt werden konnte. Zu der in einer Glasschale befindlichen Ammoniumsalzlösung wurde unter konstantem Rühren ein Überschuß von Silbernitratlösung tropfenweise gegeben, wodurch ein weißer, käsiger, in Wasser schwer löslicher Niederschlag entstand. Dieser wurde sofort abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen und in einem Vakuum-Exsikkator im Dunkeln gut getrocknet.

Analyse auf Silber:

0,2034 gr Silbersalz gaben 0,0632 gr Ag.

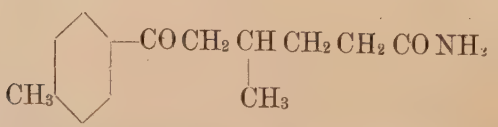
	Berechnet für $C_{14}H_{23}O_3Ag$	Gefunden
Ag =	31,08 %	31,07 %

Analyse auf C und H:

0,2015 gr Silbersalz gaben 0,1207 gr H_2O und 0,3571 gr. CO_2.

	Berechnet für $C_{14}H_{23}O_3Ag$	Gefunden
H =	6,67 %	6,70 %
C =	48,40 „	48,22 „

g) γ-Methyl-ε-keto-p-methylhexylcapronsäureamid.



Zur Darstellung dieses Amids habe ich zuerst den Ketosäuremethylester nach dem von Wallach[1]) angegebenen Verfahren gemacht. Der Methylester der Keto-

1) Ann. **381**, 106.

säure wurde auf folgendem Wege dargestellt. „In eine Auflösung von 20 gr Säure in 150 gr Methylalkohol wurde unter Abkühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Nach mehrstündigem Stehen wurde überschüssiger Chlorwasserstoff und Methylalkohol durch Durchsaugen von Luft bei etwas erhöhter Temperatur entfernt und schließlich auf 100° erwärmt. Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, zur Entfernung von Säure die ätherische Lösung mit Sodalösung durchgeschüttelt und nach dem Trocknen über Pottasche fraktioniert.“ Die Salzsäure wurde 7 Stunden lang eingeleitet. Da die Lösung der Säure in Methylalkohol eine sehr große Absorptionsfähigkeit für Salzsäure besaß, war es notwendig, das Gaseinleitungsrohr bloß in die Oberfläche der Flüssigkeit eintauchen zu lassen und ferner das Einleitungsrohr mit einer Schutzkugel zu versehen, um ein Zurücksteigen zu verhindern. Der nach obiger Vorschrift erhaltene Ester stellte ein wasserhelles Öl dar, dessen Kochpunkt zwischen 180—190° (19 mm) lag. 6,7 gr Ketosäure (nicht kristallisiert) ergaben eine Ausbeute von 4,3 gr. Ester.

Dieser Ester wurde sofort zur Amidbildung verarbeitet, und zwar wurde die ganze Menge in einem kleinen Erlenmeyer mit einem großen Überschuß von stärkstem wässrigen Ammoniak versetzt. Unter gelegentlichem Schütteln stand das Gemenge, gut verschlossen, ein paar Wochen. Das in der ammoniakalischen Flüssigkeit befindliche Öl wurde mit Ligroïn behandelt, und es schied sich jetzt aus dem Öl das Amid in kristallinischer Form ab. Aus heißem Wasser umkristallisiert, zeigte das Amid einen Schmelzpunkt von

101°. Als die ammoniakalische Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingeengt wurde, schieden sich aus der Flüssigkeit noch Amidkristalle ab.

Ich versuchte dieses Amid durch eine weniger zeitraubende Methode zu gewinnen, indem ich 0,5 gr Ketosäurekristalle in einem Bombenrohr abwog, dieselben in Äther auflöste und einen Strom von trockenem Ammoniakgas einleitete. Der Äther wurde darauf von dem so gebildeten Ammoniumsalz durch einen Luftstrom fortgetrieben, ein paar Kristalle von kohlensaurem Ammoniak hineingegeben und das Rohr zugeschmolzen. Nach 2stündigem Erhitzen bis zu 200° in dem Bombenofen zeigte das Produkt zwar richtig schmelzende Kristalle, jedoch war noch eine schmierige Substanz vorhanden, die schwierig zu trennen war. Ein zweiter Versuch lieferte eine etwas befriedigendere Ausbeute.

II. Charakterisierung des Selbstkondensationsproduktes aus o-Methyhexanon.

a) Reinigung des Ausgangsmaterials.

Da das käufliche 1,2-Methylhexanon sehr unrein ist, habe ich für zweckmäßig gefunden, zuerst mit Chromsäureanhydrid nach der auf Seite 16 angegebenen Methode etwa anwesenden Alkohol fort zu oxydieren, obgleich die Menge an Alkohol sehr gering zu sein scheint. Das Keton wurde darauf durch Überführung in das Semicarbazon weiter gereinigt. 50 gr Keton wurden in Alkohol gelöst und eine filtrierte, konzentrierte Lösung, aus gleichen Gewichten von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumcetat (krist.) bestehend, unter Schütteln zugegeben. Das feste Semicarbazon trat bald auf, als ein dicker Niederschlag, welcher

nach etwa einer Stunde auf eine Nutsche gut abgesaugt und mit Wasser gewaschen wurde. Es wurde zunächst auf Ton abgepreßt, getrocknet und das Keton durch Regenerieren mit Schwefelsäure (1 : 1) wiedergewonnen.

Zu den in einem Rundkolben befindlichen 30 gr Semicarbazon gibt man 40 ccm verdünnte Schwefelsäure und erhitzt zuerst bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbad am Rückflußkühler. Die Temperatur soll allmählich erhöht werden, bis der feste Körper verschwindet und eine klare Ölschicht auf der Säurelösung entsteht. Man tut einen Überschuß von entwässertem Natriumsulfat hinzu, um das Keton auszusalzen. Nach der Abkühlung des Kolbeninhalts wird das Öl von der Flüssigkeit abgehoben. Die Flüssigkeit wird mit Äther durchgeschüttelt und so der noch im Wasser gelöste Anteil des Ketons gewonnen. Nach dieser Reinigungsmethode konnte ich aus 50 gr käuflichem Keton 27 gr reines Produkt erhalten.

b) Kondensationsversuche:

1) Mit Natriumaethylat.

Ein Versuch zur Kondensation des o-Methylhexanons wurde zuerst mit Natriumaethylat angesetzt nach der auf Seite 6 angegebenen Methode; aber nach 4tägigem Stehen bei Zimmertemperatur war die Ausbeute so niedrig, daß man sie durch Fraktionieren nicht gewinnen konnte.

2) Mit Salzsäuregas.

Der Gebrauch von trockenem Salzsäuregas erwies sich viel zweckmäßiger. Das Salzsäuregas wurde schnell in 27 gr des durch eine Kältemischung abgekühlten o-Hexanon eingeleitet. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden schien kein Gas mehr aufgenommen zu werden. Die

jetzt dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wurde mehrere Tage stehen gelassen. Das Ergebnis dreier Versuche ließ das folgende Verfahren empfehlenswert erscheinen. Das nach dem soeben erwähnten Verfahren mit HCl gesättigte Keton stand 7 Tage an einem kühlen Orte in Verbindung mit dem Chlorwasserstoffapparat, woraus HCl-Gas ein paar Minuten täglich in die Flüssigkeit eingeleitet wurde. Es ist hier darauf aufmerksam zu machen, daß keine Kristalle entstanden, ebensowenig wie es bei p-Methylhexanon der Fall war. Auf diese Weise erhielt ich eine Ausbeute an ungesättigtem o-Methylhexen-o-methylhexanon von etwa 34 %. Will man das Keton ohne Verlust verarbeiten, so ist es gut, alle Kondensationsvorgänge und die darauf folgende Behandlung mit Natriumacetat und Eisessig in demselben Kolben auszuführen, welchen man selbstverständlich gegen feuchten Lufteintritt mit einem Chlorcalciumrohr versieht. Das so erhaltene Produkt ließ sich sehr bequem fraktionieren. Die erste Fraktion ging zwischen 65° und 110° (Hauptmenge bei 70°) und die zweite zwischen 165° und 200° (Hauptmenge bei 170—180°) (10 mm) über.

Alle Versuche, ein Semicarbazon, resp. ein Oxim, von diesem kondensierten Keton darzustellen, waren vergeblich, und dieses Ergebnis gilt auch für das teilweise reduzierte Produkt.

Die Reduktion des ungesättigten o-Methylhexen-o-methylhexanons verlief sehr träge. Bei Anwendung des Paalschen Verfahrens war die Wasserstoffaufnahme sehr gering. Es wurde daher eine Skitasche Palladiumchlorürlösung von 0,1 gr $PdCl_2$ mit 2 ccm einer 1%igen Gummiarabicumlösung in die Ente gegeben

mit dem Erfolg, daß viel mehr Wasserstoff aufgenommen wurde, obgleich die Aufnahme selbst unter Druck sehr langsam vor sich ging. Nach 7tägigem Schütteln war keine weitere Wasserstoffaufnahme zu sehen, obwohl das Produkt noch nicht gegen verdünnte Permanganatlösung beständig war.

Die drei folgenden Analysen deuten an, daß von dem ungesättigten Keton nicht mehr als 50 % reduziert war.

I. 0,2033 gr Keton gaben 0,1941 gr H_2O u. 0,6037 gr CO_2
II. 0,2003 gr „ „ 0,1950 gr H_2O „ 0,5910 gr CO_2
III. 0,2016 gr „ „ 0,2004 gr H_2O „ 0,6015 gr CO_2

	Berechnet für		Gefunden		
	$C_{14}H_{24}O$	$C_{14}H_{24}O$	I	II	III
H =	11,59 %	10,68 %	10,68 %	10,89 %	11,12 %
C =	80,69 „	81,55 „	80,98 „	80,47 „	81,37 „

1 gr von diesem teilweise reduzierten Keton wurde zur Oxydation durch Chromsäureanhydrid in Eisessig angesetzt. Bei der Destillation mit Wasserdampf blieb ein nichtflüchtiges Öl, aus dem sich ein Silbersalz darstellen ließ. Da nach mehreren Versuchen keine stimmenden Analysen zu erhalten waren, ist anzunehmen, daß ein Gemenge von Säuren vorhanden war. Aus diesem Gemisch konnte ich kein Semicarbazon erhalten.

c) Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol.

Ein Versuch, das teilweise mit Hilfe von Palladiumwasserstoff gesättigte Keton weiter mit Natrium und absolutem Alkohol zu reducieren, ergab ein Produkt, das bei 160—170° unter (18 mm) als ein farb-

loses Öl überging, das gegen verdünnte Permanganatlösung ganz beständig war. Jedoch erwies sich die Carbonylgruppe nur teilweise vom Wasserstoff angegriffen, denn auch nach einer zweiten Reduktion fand sich noch unangegriffenes Keton vor.

Wir müssen hier unbedingt annnehmen, daß die beiden ortho-Substituenten der Carbonylgruppe diese in ihrer Reduzierbarkeit behindern, da sich ja die kondensierten ungesättigten Ketone aus para- und meta-[1]) Methylhexanon leicht hydrieren, und als auch leicht in die zugehörigen Alkohole überführen ließen.

Analysen:

I. 0,2176 gr Substanz gaben 0,2227 gr H_2O u. 0,6394 gr CO_2
II. 0,2129 gr „ „ 0,2194 gr H_2O u. 0,6224 gr CO_2

Berechnet für	Gefunden	
$C_{14}H_{26}O$	I	II
H = 12,46 %	11,45 %	11,53 %
C = 79,92 „	80,13 „	79,73 „

Leider fehlte es an Zeit und Material, diese Untersuchung weiter fortzuführen.

---

1) Ost, Dissertation, Göttingen 1911.

Übersicht

über die Eigenschaften der aus den Selbstcondensationsprodukten des Hexanons und seiner Methylhomologen erhaltenen gesättigten dicyclischen Ketone

	aus Cyklohexanon [1])	aus o-Methylhexanon	aus m-Methylhexanon [2])	aus p-Methylhexanon
Kochpunkt	136—138° (12 mm)	170° (10 mm)	146—148° (12 mm)	153° (15 mm)
F. P. Semicarb.	203°	—	163°	—
„ „ Oxim	100°	—	95—96°	127°
„ „ Ketosäure-semicarb.	172—173°	—	169—170°	179°
„ „ Säureoxim	104—105°	—	—	—
K. P. Säure	212—215° (12 mm)	—	222—225° (14 mm)	200—205° (12 mm)
Agregatzustand	Krist.	—	Öl	Krist.
K. P. Alkohol	138° (12 mm)	—	—	150—152° (12 mm)
F. P. Urethan	117°	—	—	125,5°

1) Wallach, Ann. **381**, 103.
2) Wallach, Ann. **389**, 177.

Kapitel III.

Uber das Selbstkondensationsprodukt des inaktiven m-Methylpentanons.

Theoretischer Teil.

Die Versuche mit dem inaktiven 1,3-Methylpentanon wurden aufgenommen mit der Absicht, das Kondensationsprodukt dieses künstlichen Materials mit der schon von Borsche[1]) untersuchten aktiven Form, das man aus aktiver β-Methyladipinsäure darstellte, zu vergleichen. Die aktive Form kondensiert sich leicht mit sich selbst sowie mit Aldehyden[2]) und Aceton[3]) und zeigt im allgemeinen eine große Reaktionsfähigkeit. Das von Borsche erhaltene dicyklische ungesättigte Produkt gibt ein bei 97—98° schmelzendes Oxim, während das von mir erhaltene inaktive etwas höher schmolz, nämlich 100—101°; ein weiteres Beispiel dafür, daß im allgemeinen Derivate der aktiven Körper bei niederen Temperaturen schmelzen als diejenigen von ihren inaktiven Isomeren.

Eine Vergleichung der aktiven und inaktiven gesättigten m-Methylcyklopentylpentanone in bezug

1) Borsche, Dissertation, Göttingen 1898.
2) Ber. **29**. 1601.
3) Ibid.

auf ihre chemischen Eigenschaften läßt sich vor der Hand nicht anstellen, da die aktiven Modificationen noch nicht dargestellt worden sind.

Praktischer Teil.

Selbstkondensationsprodukte des inaktiven m-Methylpentanons.

Inaktives 1,3-Methylpentanon wird aus inaktiver Methyladipinsäure hergestellt und zeigt die folgenden Eigenschaften[1]). Siedepunkt 144°—144,5°; $d_{22} = 0{,}913$; $n = 1{,}4329$; Schmelzpunkt des Semicarbazons 185°. Dieses käufliche Keton wurde ohne weitere Reinigung zur Kondensation angesetzt.

a) Kondensationsversuche.

1) Mit Salzsäuregas.

Zuerst wurde ein Versuch zur Kondensation von 2 gr dieses Materials mit trockenem Salzsäuregas bei der Temperatur einer Kältemischung ausgeführt. Die Aufnahme des Gases dauerte etwa 15 Minuten. Nach 3tägigem Stehen erschienen keine Kristalle in der dunkelrot gewordenen Flüssigkeit. Nach Fortnahme von Chlorwasserstoff aus dem Produkt mittels Eisessig und Natriumacetat und folgender Destillation zeigte sich, daß der größte Teil des angewandten Ketons nicht angegriffen war, indem die Ausbeute vom hochsiedenden Anteil nicht mehr als 5—10 % betrug.

---

1) Ann. **394**, 371.

2) Mit Natriumaethylat.

Gleichzeitig wurden 18 gr desselben Ketons mit 2,46 gr Natrium in 50 ccm absolutem Äthylalkohol versetzt, welcher tropfenweise ununterbrochen bei der Temperatur einer Kältemischung zugesetzt wurde. Das Gemisch stand in einem gut verkorkten Erlenmeyer etwa 64 Stunden bei Zimmertemperatur, wurde darauf mit Wasser versetzt und der Alkohol mit Wasserdampf abgeblasen, bis sich im Destillat kleine Öltröpfchen zeigten.

Das in dem Destillierkolben zurückbleibende Öl wurde mehrmals mit Äther abgehoben und diese Lösung über Pottasche getrocknet. Nach der Entfernung des Äthers destillierte ich den Ölrest in einem Eikolben unter einem Druck von 11 mm, bis die Temperatur auf 150° stieg. Die Hauptmenge ging bei 140—150° über, und ich erhielt 12,9 gr hellgelbes, fast geruchloses Öl aus 18 gr m-Methylpentanon, also eine Ausbeute von 78,9 %. Der Rückstand im Eikolben war ein dunkelrotes Öl, das bei längerem Stehen keine Neigung zum Erstarren zeigte. Dieses vermutliche Tricyklomethylpentanon wurde nicht weiter untersucht.

Das bicyklische ungesättigte Keton bildete ein Oxim. 0,6 gr Keton in Methylalkohol gelöst wurden mit 0,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat und einer gleichen Menge Kali versetzt und dann auf dem Wasserbade am Rückflußkühler 2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Lösung auf Eis gegossen, worauf nach kurzer Zeit, feste Teilchen von Oxim auftraten. Diese wurden abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen und auf Ton gepreßt. Aus verdünntem Methylalkohol

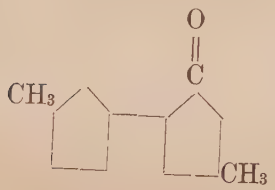
zweimal umkristallisiert, zeigten die nadelförmigen Kristalle einen Schmelzpunkt von 100—101°.

Analyse:

0,2082 gr Oxim gaben 0,1831 gr H_2O und 0,5645 gr CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{19}ON$	Gefunden
H = 9,90 %	9,84 %
C = 74,55 „	73,94 „

b) Das gesättigte bicyklische m-Methylpentanon



war sehr leicht aus dem ungesättigten Keton zu erhalten. 10 gr ungesättigtes Keton wurden zur Reduktion nach der Paalschen Methode angesetzt. Der Wasserstoff wurde sehr schnell aufgenommen, und nach weniger als 1stündigem Schütteln war die Reduktion zu Ende. Nach dem Abblasen des Methylalkohols wurde das Keton nebst Palladium mit Äther abgehoben, von dem Palladium befreit und endlich in einem Eikolben unter einem Druck von 18 mm destilliert. Der Siedepunkt lag unter diesen Bedingungen zwischen 145° und 150°.

Analyse:

0,2043 gr Keton gaben 0,2029 gr H_2O und 0,5986

gr CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{20}O$	Gefunden
H = 11,19 %	11,11 %
C = 79,93 „	79,92 „

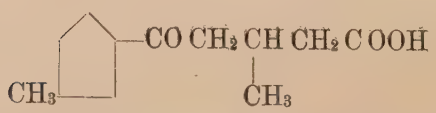
Das gesättigte Oxim $C_{12}H_{20}NOH$ ließ sich nach demselben Verfahren wie das ungesättigte bilden. Nach 1—2stündigem Kochen in Methylalkohol mit der zweifachen berechneten Menge von Hydroxylaminchlorhydrat und Kali wurde die alkoholische Lösung mit dem ausgeschiedenen Kochsalz und Oxim auf Eis gegossen und der bald auftretende Niederschlag abfiltriert und gewaschen. Dieses Oxim habe ich zweimal aus verdünntem Methylalkohol umkristallisiert. Die Kristalle zeigten einen Schmelzpunkt von 120—121°.

Analyse:

0,1239 gr Oxim gaben 0,1201 gr H_2O und 0,3343 gr CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{21}NO$	Gefunden
H = 10,85 %	10,84 %
C = 73,78 „	73,59 „

c) β-Methyl-δ-methylpentyl-ketovaleriansäure.



Diese Säure entstand als Oxydationsprodukt des gesättigten Dicyklo-m-methylpentanons. Der Oxyda-

tionsvorgang war derselbe wie derjenige auf Seite 23. 3 gr Keton wurden in 3,6 gr Eisessig in einem Rundkolben gelöst und bei Wasserbadtemperatur mit einer Lösung von 5,25 gr Chromsäureanhydrid in 75 gr Eisessig und 2,5 gr Wasser unter konstantem Umrühren tropfenweise versetzt. Nachdem die Oxydation beendet und der Kolbeninhalt etwas abgekühlt war, fügte ich ein Gemisch von 10,5 gr Schwefelsäure und 15 gr Wasser, ebenfalls gekühlt, hinzu, und destillierte das Gemenge mit Wasserdampf. Es blieb ein nichtflüchtiges Öl zurück, das mit Äther abgehoben wurde. Diese Lösung wurde bei Gegenwart von entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Die durch Vakuumdestillation gereinigte Säure stellte ein hellgelbes Öl dar, das selbst nach Reinigung über das Silbersalz keine Neigung zum Erstarren in einer Kältemischung zeigte. Unter einem Druck von 26 mm ging die Säure zwischen 180° und 190° über. Aus 3 gr Keton erhielt ich 1,75 gr Säure, also eine Ausbeute von 50 %.

Trotz aller Bemühung konnte ich weder Säureoxim noch Säuresemicarbazon aus dem Keton erhalten. Im letzten Falle wurde die Säure mit den berechneten Mengen von Natriumacetat und Semicarbazidchlorhydrat in Eisessig gelöst und ein paar Tage stehen gelassen. Es erschienen nadelförmige Kristalle nebst Würfeln von Kochsalz. Diese Nadeln jedoch erwiesen sich als Semicarbazidchlorhydrat. Die Säure war unverändert geblieben.

Ein Silbersalz dagegen ließ sich sehr glatt darstellen; es war lichtbeständig. Die Analyse desselben beweist die Anwesenheit einer Ketosäure, obwohl kein

die Ketogruppe charakterisierendes Derivat zu erhalten war.

Analyse auf Silber:

0,1242 gr Sibersalz lieferten 0,0418 gr Ag

Berechnet für $C_{12}H_{19}O_3Ag$	Gefunden
Ag = 33,81 %	33,65 %

Analyse auf Kohlenstoff und Wasserstoff. 0,1651 gr Silbersalz lieferten 0,0885 gr H_2O und 0,2740 gr CO_2.

Berechnet für $C_{12}H_{19}O_3Ag$	Gefunden
H = 6,00 %	5,99 %
C = 45,14 „	45,26 „

Zusammenfassung.

1. Selbstkondensation der Cyklopentanone verläuft sehr glatt vermittelst Natriumaethylat, der Cyklohexanone dagegen besser beim Gebrauch von Chlorwasserstoff.

2. Die methylierten Cyklohexanone zeigen geringe Neigung zur Bildung von tricyklischen Verbindungen.

3. In den von mir untersuchten gesättigten dicyklischen Ketonen, findet ohne Schwierigkeit die Ketosäurebildung durch Ringsprengung statt, z. B. γ-Methyl-ε-ketomethylhexyl-capronsäure aus p-Methylcyklohexyl-p-methylcyklohexanon und β-Methyl-δ-methylpentylketovaleriansäure aus m-Methylpentyl-m-methylpentanon.

4. Die Doppelbindung in dem kondensierten ortho-Methylhexanon läßt sich durch Natrium und absoluten Alkohol absättigen, während nach Paal und Skita nur ein unvollständig reduziertes Produkt erhalten werden konnte. Die Carbonylgruppe im o-Methylhexanon ließ sich mit Natrium und Äthylalkohol nur unvollständig reduzieren.

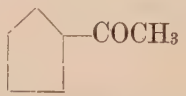
5. Die Reaktionen, welche mit dem kondensierten o-Methylhexanon angestellt worden sind, zeigen, daß Orthosubstituenten auf die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe hindernd einwirken.

6. 1,4-Methylhexylmethylhexanon reagiert nicht mit Benzaldehyd, obgleich das monocyklische Keton sich sehr glatt damit kondensiert.

Anhang I.

In diesem Abschnitt sowie in dem folgenden sollen zwei Versuche Erwähnung finden, die auch cyklische Ketone zum Ausgangspunkt haben, ohne mit den in den vorhergehenden Kapiteln besprochenen in direktem Zusammenhang zu stehen.

Synthese von Acetylcyklopentan.



Der Aufbau[1]) von Acetylcyklopentan vermittels der Reformatzkischen Reaktion aus Cyklopentanon und α-Monobrompropionsäuremethylester wurde mit der Absicht unternommen, das bis dahin unbekannte Keton $C_5H_9COCH_3$ darzustellen und zu charakterisieren. In der Pentanon- ebenso wie in der Hexanonreihe hat Wallach[2]) schon ähnliche Ketone nebst Derivaten davon eingehend untersucht.

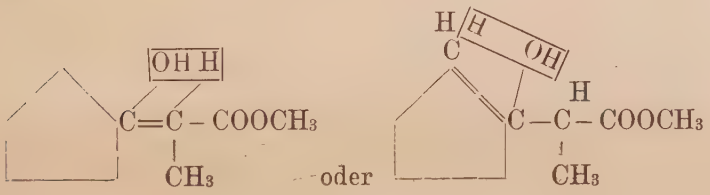
Experimentelles.

Ich kondensierte 25 gr Pentanon und 50,5 gr α-Brompropionsäuremethylester in 100 ccm Benzol ge-

1) von Martius, Dissertation, Göttingen. 1908.

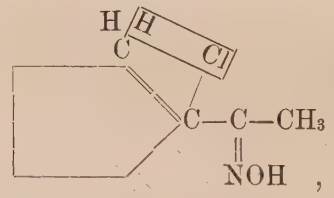
2) Ann. **314**, 151; **323**, 149, 159; **343**, 51; **347**, 325; **353**, 305; **359**, 308; **360**, 30 u. a.

löst unter gelindem Erwärmen mit 19,3 gr trockenen metallischen Zinkspänen. Nach 30 minutenlangem Aufkochen wurde das Gemenge vollständig abgekühlt, die entstehende Zinkverbindung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das ölige Produkt abgetrennt und über $CaCl_2$ getrocknet. Dieser Ester wurde nach dem Abdestillieren des Benzols mit der doppelten Menge Kaliumbisulfat im Paraffinbad bei 150° entwässert. Hierbei entstanden Schmieren, so daß die Ausbeute nur gering war. Ein Versuch mit Essigsäureanhydrid ergab keinen besseren Erfolg. Ich mußte einen der folgenden Ester, oder ein Gemisch beider, vor mir haben:



Das Produkt wurde mit Äther abgehoben, und nach Trocknen dieser Lösung über Calciumchlorid und endlich mit einer kleinen Menge Phosphorpentoxyd und Entfernung des Äthers durch Destillation wurde der Ester durch Natriumäthylat verseift: 7,5 gr Natrium ($1^1/_2$ Atome) wurden in 120 ccm absolutem Alkohol und 7,5 gr Wasser gelöst und mit dem Ester 2—3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Der Alkohol und Verunreinigungen wurden darauf durch Wasserdampf abgeblasen. Das zurückbleibende Natriumsalz, welches sich in der wässrigen Lösung befand, wurde durch Ausäthern von den Schmieren befreit. Durch Zusatz verdünnter Schwefelsäure zu der

Salzlösung schied sich die freie Säure als Öl ab und ließ sich mit Äther abheben. Nach dem Trocknen über $CaCl_2$ wurde der Äther abdestilliert, die freie Säure im Vakuum fraktioniert, und die Fraktion von 124 bis 140° aufgefangen. Nach einigem Stehen schieden sich kleine Kristalle ab. Die erhaltene Säure verlor Kohlendioxyd beim Destillieren im Wasserstoffstrom unter atmosphärischem Druck und ging in den Kohlenwasserstoff, Äthylidenpentan, $C_5H_8 = CHCH_3$, über. 1 gr von diesem Kohlenwasserstoff wurde in 1 gr Eisessig gelöst, mit 1 gr frisch bereitetem Äthylnitrit versetzt und bei der Temperatur einer Kältemischung unter Zusatz von einer gleichfalls gekühlten Mischung von 0,7 ccm konz. Salzsäure und 1 ccm Eisessig in das Nitrosochlorid verwandelt. Dabei erhielt ich, nicht ohne Schwierigkeit, weiße Kristalle, aus denen ich durch Anwendung von wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig, Salzsäure abspaltete, wodurch ein ungesättigtes Oxim entstand,



, das in das entsprechende Keton durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) übergeführt wurde. Dieses ungesättigte Keton wurde darauf nach dem Paalschen Verfahren sehr leicht reduziert. Mit Semicarbazidchlorhydrat erhielt ich ein Semicarbazon des gesättigten Ketons, das bei 147° schmolz.

Weil eine zu geringe Menge des Ketons entstanden war, wurde der Versuch zur Charakterisierung desselben aufgegeben.

Anhang II.

Über bromiertes Hexylhexanon.

Wallach[1]) hat früher direkt Brom auf Cyklohexanon einwirken lassen mit dem Erfolg, daß ein Tetrabromhexanon $C_6H_6OBr_4$ (oder $C_6H_8OBr_4$), Schmp. 119 bis 120°, entstand. Wird dieses Tetrabromid etwas erhitzt, so entsteht als Nebenprodukt der Reaktion eine in Alkohol schwer lösliche Bromverbindung, Schmp. 189—193°, die sich wahrscheinlich nicht mehr vom einfachen Cyklohexanon ableitet. Es war daher zu versuchen, ob man dieses Produkt nicht auch aus dem Cyklohexyl-Hexanon erhalten kann.

Experimentelles.

a) Herstellung des Ausgangsmaterials.

Käufliches Cyklohexanon wurde mittels Chromsäure in Eisessiglösung gereinigt, um das beigemengte Hexanol zum entsprechenden Keton zu oxydieren. Nach mehrstündigem Stehen wurde die freie Essigsäure durch Stehen unter Wasserzusatz neutralisiert und das

1) Ann. **313**, 40.

Hexanon von den Chromverbindungen durch Wasserdampf abdestilliert. Nach Abheben mit Äther und Trocknen über Pottasche wurde das Hexanon abdestilliert und vermittels trockenen Salzsäuregases unter guter Abkühlung durch Kältemischung zur Kondensation gebracht. Sobald das Keton mit Chlorwasserstoff gesättigt war, traten Kristalle des Hydrochlorids des Hexenhexanons auf. Nach etwa 15 stündigem Stehen wurde der Überschuß vom freien Salzsäuregas durch Absaugen entfernt und die übrige Salzsäure durch 30 minutenlanges Kochen mit wasserfreiem Natriumacetat und Eisessig am Rückflußkühler neutralisiert. Nach dem Erkalten wurde die erstarrte Masse mit Sodalösung alkalisch gemacht und die Ölschicht mit Äther abgehoben und getrocknet. Nach der Entfernung des Äthers durch Destillation wurde das Keton fraktioniert, wodurch etwa 50 % des angesetzten Hexanons als Hexenhexanon erhalten wurde. Dieses wurde unter Anwendung des Paalschen Verfahrens zu Hexylhexanon reduziert.

b) Das Bromieren des Hexylhexanons.

Dieses Hexylhexanon wurde mit großem Überschuß von Brom bis zum Auftreten eines festen Körpers im Sonnenlicht behandelt. Das Brom wurde tropfenweise in kleinen Portionen zu 2 gr Hexylhexanon hinzugefügt, wobei eine sehr heftige Reaktion unter lebhafter Entwicklung von Bromwasserstoffgas eintrat. Um Wassereintritt zu verhindern, benutzte ich zweckmäßig einen kleinen mit eingeschliffenem Schwefelsäureverschluß versehenen Erlenmeyer. Der nach mehreren Tagen erhaltene feste Körper wurde von Brom und

anhaftendem Bromwasserstoff durch Waschen mit schwefliger Säure befreit und dann auf Ton getrocknet.

Da der sonst für Bromverbindungen als Lösungsmittel übliche Essigester nicht zur Kristallisation geeignet war, wurde Brombenzol mit gutem Erfolg angewendet. Ich erhielt schöne Kristalle, die ich mit kaltem Alkohol wusch. Der Schmelzpunkt lag bei 249° unter Zersetzung und konnte deshalb nicht genau bestimmt werden. Eine Analyse auf Brom nach Carius ergab kein befriedigendes Resultat.

0,1491 gr Substanz gaben 0,2508 gr AgBr.

Berechnet für $C_{12}H_6OBr_5$	Gefunden
Br = 70,6 %	71,58 %

Bei Wiederholung der Arbeit von Wallach über die Einwirkung von Brom auf Cyklohexanon zeigte sich, daß Brombenzol auch für die dabei erhaltenen Bromverbindungen ein geeigneteres Lösungsmittel ist als Essigester.

Eine Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen war nicht nachzuweisen.

Lebenslauf.

Ich, George Carl Spencer, wurde in der Stadt Orange, Massachusetts (V. S. A.), am 18. Dezember 1870 geboren. Ich besuchte die städtischen Schulen von Orange von April 1878 bis Juni 1891, wonach ich die dortige Hochschule mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Im Jahre 1892 begann ich meine Studien auf dem Worcester Polytechnic Institute, in Worcester Massachusetts, wo ich im Jahre 1898 den Grad „Bachelor of Science“ erhielt.

Von September 1898 bis Juni 1907 erteilte ich Unterricht an der Lowell Textile School in Lowell Massachusetts.

Nach einem vor der Regierungskommission abgelegten Examen, wurde ich im September 1907 zur Stellung „Assistant Chemist“ bei dem Bureau of Chemistry in Washington D. C. bestellt.

Im Oktober 1910 ließ ich mich auf der Georg-August-Universität in Göttingen immatrikulieren, wo ich bis jetzt studiert habe. Ich habe die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren besucht: Wallach, Riecke, Berthold, Tollens, Zsigmondy, Koch, Borsche. Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern möchte ich noch-mals an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen.